

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-218348  
 (43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

G01K 7/02  
H01L 35/00

(21)Application number : 06-014368

(71)Applicant : TOPPAN PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 08.02.1994

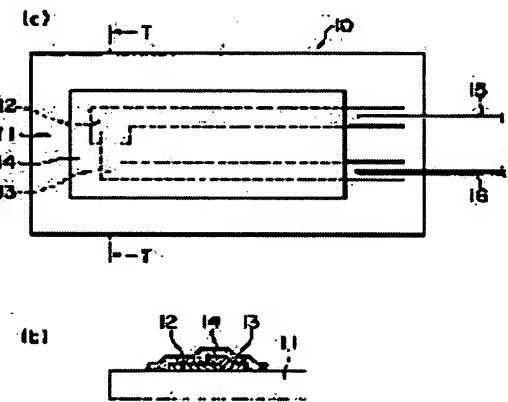
(72)Inventor : GAMOU MIKA

## (54) THIN-FILM THERMOCOUPLE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To use a thin-film thermocouple for a long time under a poor environment without sacrificing the advantages of the thinfilm thermocouple by diamond thin film or cubic boron nitride thin film with a high hardness and heat conduction as the surface protection layer of the thin-film thermocouple.

**CONSTITUTION:** Nickel is formed as one metal thin film 12 where a thermocouple is formed and copper is formed as the other metal thin film 13 on an insulation substrate 11 such as glass and ceramic. Further, a diamond thin film 14 is formed to be approximately 2000&angst; thick to protect the thinfilm thermocouple. At this time, a part for leading out an electrode from the metal thin films 12 and 13 is covered with a glass mask, etc. Cubic boron nitride thin film is used instead of the diamond thin film 14 or the diamond thin film and cubic boron nitride thin film may be laminated for usage atmosphere and applications. After the surface protection layer 14 is provided at the thermocouples 12 and 13, electrodes 15 and 16 are drawn and a thin-film thermocouple 10 is completed. In this case, the protection layer 14 is provided on the electrodes 15 and 16 as needed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-218348

(43)公開日 平成7年(1995)8月18日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 K 7/02  
H 0 1 L 35/00

識別記号

府内整理番号

A  
Z

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 O.L (全4頁)

(21)出願番号 特願平6-14368

(22)出願日 平成6年(1994)2月8日

(71)出願人 000003193

凸版印刷株式会社

東京都台東区台東1丁目5番1号

(72)発明者 蒲生 美香

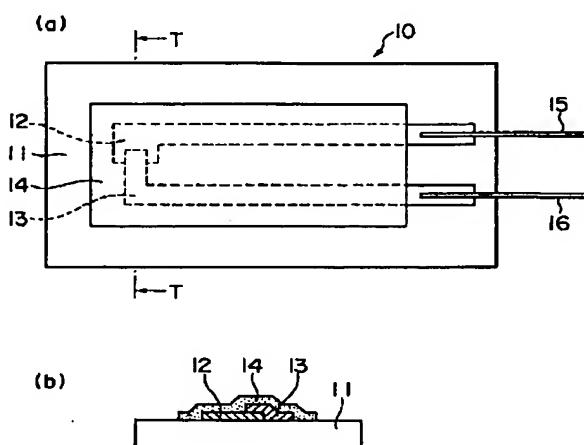
東京都台東区台東一丁目5番1号 凸版印刷株式会社内

(54)【発明の名称】薄膜熱電対

(57)【要約】

【目的】悪環境下において長時間安定に表面温度を測定するのに好適な薄膜熱電対を提供する。

【構成】本発明の薄膜熱電対は、表面保護層としてダイヤモンド薄膜又は立方晶窒化硼素薄膜のいずれか一方、あるいはダイヤモンド薄膜及び立方晶窒化硼素薄膜を積層してなることを特徴とするものである。本発明の薄膜熱電対は、従来には見られない優れた機械的強度、化学的安定性を有するので、高温多湿下や腐食雰囲気等悪環境下においても、優れた応答速度と測定精度を損なうことなく、長時間安定して表面温度を測定することが可能となる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】絶縁性基板上に、薄膜熱電対素子と該薄膜熱電対素子を保護する表面保護層とからなる薄膜熱電対において、該表面保護層が、ダイヤモンド薄膜又は立方晶窒化硼素薄膜のいずれか一方、あるいは前記ダイヤモンド薄膜及び前記立方晶窒化硼素薄膜を積層してなることを特徴とする薄膜熱電対。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、悪環境下で、長時間安定して表面温度を測定することが可能な薄膜熱電対に関する。

## 【0002】

【従来技術】従来、物質の表面温度測定には、特定の一対の金属細線を溶接してなる熱電対や抵抗式の感温素子などが用いられてきた。これらの感温素子は、検出部の熱容量が大きく、測温体に余分な熱容量を附加する結果となる。更に、必要な応答速度が得られず、正確な表面温度の測定を妨げる結果となっていた。

【0003】このような問題に対して、熱容量の小さい薄膜感温素子が提案されている。特に、薄膜熱電対は金属や半導体を用いた抵抗式よりも自己発熱がない、素子間のばらつきが少ない、しかも材料が安価であるなどの利点がある。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、薄膜熱電対を構成する金属薄膜は、厚さ数千Åと薄いことからバルク材料に比べて耐環境性に乏しく、短時間で腐食・変質しやすい。まして、高温多湿下などの悪環境下では、実用に耐えうるものではなかった。

【0005】これらの理由から、薄膜熱電対の耐環境性を向上するために、窒化珪素、酸化アルミニウム、二酸化珪素などの絶縁性薄膜が、表面保護層として用いられている。

【0006】これら絶縁性薄膜が、表面保護層として機能するためには、数千Å、最低でも5000Å程度の膜厚が必要となる。薄膜熱電対と被測温体は、この表面保護層で隔てられることになるため、その熱伝導率の良し悪しが薄膜熱電対の応答速度や測定精度に影響を及ぼすことは避けられない。例えば、酸化アルミニウムの熱伝導率は、100°Cで約0.04 cal/cm·sec·degであり、他の保護層材料の熱伝導率もほぼ同様に低い値である。よって薄膜熱電対の優れた応答速度及び測定精度を生かすためには表面保護層の厚さを極力おさえることが必要であるが、保護層として機能しなくなる恐れがある。

【0007】上述のように、従来の技術では薄膜熱電対の長所を生かして、かつ耐環境性を向上することは不可能であった。

## 【0008】そこで、本発明は薄膜熱電対の温度測定に

影響を与えることなく、薄膜熱電対を構成する金属薄膜を、外部環境から保護することが可能な表面保護層を有する薄膜熱電対を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】本発明者は、薄膜熱電対の表面保護層として、ダイヤモンド薄膜又は立方晶窒化硼素薄膜のいずれか一方、あるいはダイヤモンド薄膜及び立方晶窒化硼素薄膜を積層することにより、薄膜熱電対の長所である応答速度及び測定の正確さを損なうことなく、悪環境下でも安定して長時間使用可能となることを見いだした。

【0009】ダイヤモンドは、電気的に絶縁体で、物質中最高の硬度を有し、化学的にもきわめて安定な材料である。同様に、立方晶窒化硼素は、電気的に絶縁体でダイヤモンドに次ぐ硬度を持ち、化学的安定性にも優れている。したがって、ダイヤモンド薄膜又は立方晶窒化硼素薄膜のいずれか一方を薄膜熱電対の表面保護層として用いることにより、耐湿性および耐薬品性を付与することが出来、高温多湿下や化学プラントなど過酷な雰囲気においても長時間安定して使用可能となる。また、ダイヤモンド薄膜及び立方晶窒化硼素薄膜は、優れた機械的強度を持つことから、不測の衝撃にも損傷を受けづらい。更に、ダイヤモンドは、物質中最高の熱伝導率(100°Cで約3.1 cal/cm·sec·deg)を有するので、薄膜熱電対の高応答速度及び測定精度を損なうものではない。また、立方晶窒化硼素においても、ダイヤモンドに次いで高い熱伝導率(100°Cで約1.6 cal/cm·sec·deg)を有するので、ダイヤモンドと同様に用いることができる。上述のように、得られた薄膜熱電対は、その長所を損なうことなく優れた耐環境性を持つものであることを確認して本発明を完成させた。

## 【0010】

【作用】本発明によれば、薄膜熱電対素子を保護する表面保護層を、ダイヤモンド薄膜又は立方晶窒化硼素薄膜のいずれか一方、あるいは前記ダイヤモンド薄膜及び前記立方晶窒化硼素薄膜を積層してなる層とすることにより、電気的絶縁性、化学的安定性、機械的安定性、高熱伝導率などに特性を示すとともに、いかなる外部環境下においても高応答速度、高測定精度を損なうことなく、安定した長時間測定が可能となる。

## 【0011】

【実施例】以下に、本発明を図に基づき詳細に説明する。図1(a)は、本発明における薄膜熱電対の平面図である。図1(b)は、薄膜熱電対の素子部のT-T断面図である。まず、ガラスやセラミックなどの絶縁性基板(11)上に、熱電対を形成する一方の金属薄膜(12)として、ニッケルを所定のパターン状に成膜する。この成膜法は、電子ビーム蒸着法やスパッタリング法などの公知の薄膜形成方法が適用可能である。また、パターン状に薄膜を形成するには、所定形状の開口部を有す

る金属板（以下メタルマスクという）を基板表面に密着して成膜する。したがって、フォトリソグラフィーなどの成膜後のパターニング操作は不要である。次に、熱電対を形成するもう一方の金属薄膜（13）として、銅を上記と同様にパターン形成する。本発明における薄膜熱電対の材質は、使用温度範囲および環境により銅一鉄、鉄ニッケル、ビスマス一アンチモン、クロメル一アルメルなどの各種組み合わせを任意に選択することが可能で、図示した例に限定されるものではない。

【0012】更に、薄膜熱電対の素子部の保護のため、ダイヤモンド薄膜（14）を厚さ2000Åに成膜する。このとき、金属薄膜（12, 13）から電極を引き出す部分は、後の加工のためにダイヤモンド薄膜で被覆されないようガラス製マスクなどで覆っておく。ダイヤモンド薄膜（14）は、スパッタリング法やCVD法、イオンプレーティング法などの公知の種々の気相合成法や、それらを複合した方法により成膜可能である。薄膜の原料として使用される化合物としては、例えばメタン、エチレンなどが挙げられる。原料の形態としては、真空中に導入して反応を起こさせて成膜するため、ガス状のものであることが好都合であるが、常温常圧で液体や固体であってもこれらを加熱、減圧により気化するか、或いは不活性ガスや水素ガスでバーピングして気化されるものでもよい。液体を気化して真空中に導入する場合には、その蒸気圧が高いほうがガス圧制御、取扱い共に容易であることから、例えばエタノール、メタノールも原料として適する。ダイヤモンド薄膜の膜厚は、1000~5000Å、好ましくは1000Å程度で十分であるが、薄膜熱電対を保護するのに十分な厚さであれば特に限定されるものではない。

【0013】更に、ダイヤモンド薄膜（14）のかわりに立方晶窒化硼素薄膜も同様に用いることが出来る。また、薄膜熱電対の使用雰囲気や用途にあわせて、ダイヤモンド薄膜及び立方晶窒化硼素薄膜を積層して用いてもよい。例えば、立方晶窒化硼素薄膜を一層めとし、その上にダイヤモンド薄膜を成膜する。又はその逆の順に積層してもよい。積層数は、何層でも目的に応じて選択可能である。

【0014】立方晶窒化硼素薄膜は、スパッタリング法やCVD法、イオンプレーティング法などの公知の種々の気相合成法や、それらを複合した方法により成膜可能である。薄膜の原料としてもちいられる物質は、ジボランとアンモニアの混合ガスや、固体の硼素などがある。

【0015】薄膜熱電対に表面保護層を設けた後に、金属薄膜（12, 13）のそれこれから、電極（15, 16）を引き出すが、必要に応じて電極引き出し部にも表面保護層を設けて薄膜熱電対（10）を完成する。

【0016】以下に、図2に基づき具体的実施例を説明する。

【0017】<実施例1>以下、本発明の実施例1を説

明する。図2に示すように、ガラス基板（21）上に、電子ビーム蒸着法によりメタルマスクを用いてビスマス薄膜（22）及びアンチモン薄膜（23）を所定のパターンに、厚さ2000Åに成膜し、薄膜熱電対素子を得た。次いで、薄膜熱電対素子を電子ビーム蒸着装置から取り出し、電極間距離20mmの平行平板型電極を有するRFプラズマCVD装置内にセットした。このとき、電極を引き出す部分に膜が付着しないよう、薄いガラスでカバーした。装置内をターボ分子ポンプで10<sup>-4</sup>Paまで減圧したのち、メタンと水素を圧力比1対99の割合で混合し、圧力7Paとなるよう導入して、高周波電力1kWにおいてダイヤモンド薄膜（14）を厚さ2000Åに成膜した。その後、ビスマス薄膜（22）及びアンチモン薄膜（23）から電極（15, 16）を引き出し、薄膜熱電対（10）を完成した。

【0018】<実施例2>実施例1と同様に薄膜熱電対素子を作製し、ダイヤモンド薄膜のかわりに立方晶窒化硼素薄膜を厚さ2000Åに成膜して薄膜熱電対（10）を得た。立方晶窒化硼素薄膜は、イオンプレーティング法により成膜した。蒸発材料は、純度99.9%の硼素を用い、電子ビームにより蒸発させ、更に、基板（21）にRF電力を300W投入して成膜をおこなった。

【0019】<比較例>実施例1と同様に薄膜熱電対素子を作製し、ダイヤモンド薄膜のかわりに二酸化珪素薄膜を厚さ2000Åに成膜して薄膜熱電対を得た。

【0020】実施例1、実施例2及び比較例で得た薄膜熱電対を40°C、90%の恒温恒湿槽に一週間放置し、促進保存試験をおこない、試験前後の性能及び外観の変化を調べた。その結果、ダイヤモンド薄膜又は立方晶窒化硼素薄膜で被覆した薄膜熱電対は、促進保存試験前後で測温能力に変化はなく、外観にも変化は見られなかった。一方、二酸化珪素薄膜で被覆した薄膜熱電対は、促進保存試験後測温不能となり、二酸化珪素薄膜が白化して、金属薄膜まで腐食が進んでいることがわかった。

【0021】

【発明の効果】本発明は、耐環境性に優れた薄膜熱電対に関するもので、ダイヤモンド薄膜又は立方晶窒化硼素薄膜のいずれか一方、あるいは前記ダイヤモンド薄膜及び前記立方晶窒化硼素薄膜を積層してなる層を、表面保護層としてもつことを特徴とする薄膜熱電対に関するものである。本発明の薄膜熱電対に用いるダイヤモンド薄膜及び立方晶窒化硼素薄膜は、優れた化学的安定性及び機械的強度を持つことから、耐環境性が高く、かつ不測の衝撃にも損傷を受けづらい。更に、ダイヤモンド薄膜及び立方晶窒化硼素薄膜は、高い熱伝導率を有するので、薄膜熱電対の高応答速度及び測定精度を損なうものではない。本発明により、薄膜熱電対は、その長所である高応答速度および測定の正確さを失うことなく、悪環境下でも長時間安定して使用可能となる。よって本発明

の熱電対は、高温多湿下や化学プラントなどの過酷な雰囲気における表面温度の長時間安定測定に極めて有用である。

## 【0022】

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による薄膜熱電対の一実施例を示す平面図(a)と薄膜熱電対の素子部のT-T断面図(b)である。

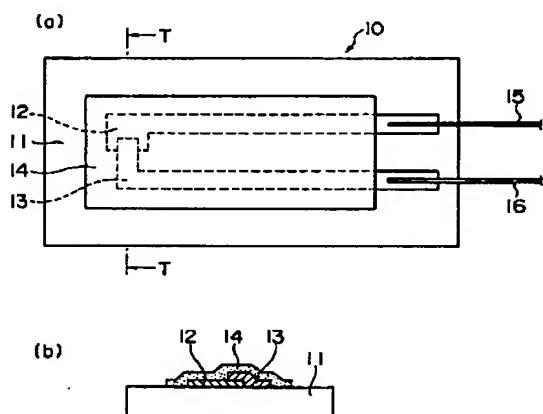
【図2】本発明の他の実施例における薄膜熱電対を示す平面図である。

## \* 【符号の説明】

- 1 1 … 絶縁性基板
- 1 2 … 金属薄膜
- 1 3 … 金属薄膜
- 1 4 … ダイヤモンド薄膜或いは立方晶窒化硼素薄膜
- 1 5 … 引き出し電極
- 1 6 … 引き出し電極
- 2 1 … ガラス基板
- 2 2 … ビスマス薄膜
- 2 3 … アンチモン薄膜

\*10 2 1 2 2 2 3

【図1】



【図2】

